

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-214008

(43)Date of publication of application : 06.08.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/60

H01M 4/02

H01M 10/39

H01M 10/40

(21)Application number : 10-015856

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 28.01.1998

(72)Inventor : TONOMURA TADASHI

(54) COMPOUND ELECTRODE, MANUFACTURE THEREOF, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode in which redox reaction quickly proceeds even at a room temperature without losing high capacity of elemental sulfur, high energy density characteristic by including an organic sulfur compound having at least one thiol group or thiolate group, polyaniline and elemental sulfur in a molecule.

SOLUTION: An organic sulfur compound having a thiol group or thiolate group in a molecule is dissolved in N-R-2-pyrrolidone (R is hydrogen atom or an alkyl group) to obtain a solution (a), and polyaniline powder is added and mixed with the solution (a), and furthermore elemental sulfur powder is added and mixed with the solution (a) to obtain a slurry. This slurry is applied on a conductive base, and this conductive base is heated in a vacuum or an inert gas atmosphere to produce a compound electrode. As a polyaniline, a material obtained by polymerizing aniline or a derivative thereof with chemical polymerization or electrolytic polymerization is used. Especially, reducible polyaniline in a de-doped condition is effective.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3333130

[Date of registration] 26.07.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-214008

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月6日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/60

H 0 1 M 4/60

4/02

4/02

B

10/39

10/39

Z

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平10-15856

(22) 出願日

平成10年(1998) 1月28日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 外郎 正

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器

産業株式会社内

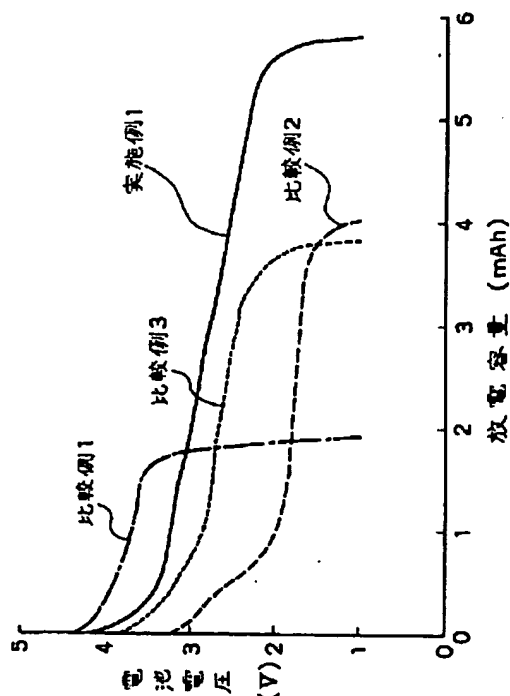
(74) 代理人 弁理士 石井 和郎

(54) 【発明の名称】 複合電極、その製造方法、およびリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 単体硫黄の高容量という特徴を損なわずに、高い電圧が得られ、かつ良好な充放電サイクル特性が得られる複合電極を提供する。

【解決手段】 有機硫黄化合物、ポリアニリン、及び単体硫黄よりなる複合電極。この複合電極は、金属銅、銀などからなる粉末を含むか、金属銅、銀などからなる支持体を有することが好ましい。この電極を正極に用い、金属リチウム負極と組み合わせると、3.5～2.0Vの間に放電電圧を与える大容量のリチウム二次電池が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子中に少なくとも1個のチオール基またはチオレート基を有する有機硫黄化合物、ポリアニリン、および単体硫黄を含有することを特徴とする複合電極。

【請求項2】 分子中に少なくとも1個のチオール基またはチオレート基を有する有機硫黄化合物とポリアニリンと単体硫黄を含有する組成物、および少なくとも表面が金属銅、銀、銅合金または銀合金からなり前記組成物を担持した支持体を具備することを特徴とする有機硫黄化合物を含有する複合電極。

【請求項3】 分子中に少なくとも1個のチオール基またはチオレート基を有する有機硫黄化合物、ポリアニリン、単体硫黄、および少なくとも表面が金属銅、銀、銅合金または銀合金の粉末を含有する組成物、ならびに前記組成物を担持した導電性支持体を具備することを特徴とする複合電極。

【請求項4】 分子中に少なくとも1個のチオール基またはチオレート基を有する有機硫黄化合物をN-R-2-ピロリドン(Rは水素原子またはアルキル基)に溶解し溶液aを得る第1工程、ポリアニリン粉末を溶液aに添加混合する第2工程、単体硫黄粉末を溶液aに添加混合しスラリーを得る第3工程、および得られたスラリーを導電性基体上に塗布し、真空中または不活性ガス雰囲気中で加熱する第4工程を有することを特徴とする複合電極の製造方法。

【請求項5】 分子中に少なくとも1個のチオール基またはチオレート基を有する有機硫黄化合物をN-R-2-ピロリドン(Rは水素原子またはアルキル基)に溶解し溶液aを得る第1工程、ポリアニリン粉末を溶液aに添加混合する第2工程、単体硫黄粉末を溶液aに添加混合しスラリーを得る第3工程、および得られたスラリーを少なくとも表面が金属銅、銀、銅合金または銀合金からなる支持体に塗布し、真空中または不活性ガス雰囲気中で加熱する第4工程を有することを特徴とする有機硫黄化合物を含有する複合電極の製造方法。

【請求項6】 分子中に少なくとも1個のチオール基またはチオレート基を有する有機硫黄化合物を、N-R-2-ピロリドン(Rは水素原子またはアルキル基)に溶解し溶液aを得る第1工程、少なくとも表面が金属銅、銀、銅合金または銀合金からなる粉末を溶液aに添加混合する第2工程、ポリアニリン粉末を溶液aに添加混合する第3工程、単体硫黄粉末を溶液aに添加混合しスラリーを得る第4工程、および得られたスラリーを導電性支持体に塗布し、真空中または不活性ガス雰囲気中で加熱する第5工程を有することを特徴とする有機硫黄化合物を含有する複合電極の製造方法。

【請求項7】 請求項1～3のいずれかに記載の有機硫黄化合物を含有する複合電極、リチウムを活性物質とする負極、および非水電解質を具備するリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池、エレクトロクロミック表示素子、センサー、メモリー等の電気化学素子に用いられる有機硫黄化合物を含む複合電極、その製造方法、およびこの複合電極を正極に用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】1971年に導電性のポリアセチレンが発見されて以来、導電性高分子を電極材料に用いると軽量で高エネルギー密度の電池や、大面積のエレクトロクロミック素子、微小電極を用いた生物化学センサー等の電気化学素子が期待できることから、導電性高分子電極が盛んに検討されている。ポリアセチレンは不安定で電極としては実用性に乏しいことから、他のπ電子共役系導電性高分子が検討され、ポリアニリン、ポリピロール、ポリアセン、ポリチオフェンといった比較的安定な高分子が開発され、これらを正極に用いたリチウム二次電池が開発されるに及んでいる。これらの電池のエネルギー密度は40～80Wh/kgと言われている。高エネルギー密度が期待できる有機材料として、分子中にチオール基またはチオレート基を含有する有機硫黄化合物がある。

【0003】これらの有機化合物のうち、米国特許第4,833,048号には、 $M^+-S-R-S^--M^+$ (Rは脂肪族または芳香族の有機基、Sは硫黄、 M^+ はプロトンまたは金属カチオン)で表される化合物が提案されている。この化合物は電解酸化によりS-S結合を介して互いに結合し、 $M^+-S-R-S-S-R-S-S-R-S-S-M^+$ のような形でポリマー化する。こうして生成したポリマーは、電解還元により元のモノマーに戻る。カチオン(M^+)を供給、捕捉する金属Mと有機ジスルフィド系化合物を組み合わせた金属-イオウ二次電池が前述の米国特許に提案されている。エネルギー密度は150～200Wh/kgである。さらに、200Wh/kg以上の高容量・高エネルギー密度を与える電極材料として米国特許第5,523,179号には単体硫黄が提案されている。

【0004】しかしながら、単体硫黄の酸化還元反応は室温では遅く、大電流を取り出すことが困難である。また、金属リチウムを負極とした電池を構成した際、約2Vの低い電池電圧しか得られない。このような電池を室温下で動作させると、酸化還元反応が遅く電極反応抵抗が高いので、2V以下の低い動作電圧しか得られないという欠点がある。コバルト酸リチウム等の遷移金属酸化物を正極に用いたリチウム電池では、3.6Vを超える高い動作電圧が得られる。このような高い動作電圧を有する電池は、1個で電子機器を動作することができる。しかし、単体硫黄を正極とするリチウム電池では、2個の電池を直列に接続して電圧を上げる必要がある。

【0005】一方、分子内にチオール基またはチオレート基を有する有機硫黄化合物のうち、前記のような特定の有機ジスルフィド化合物は、金属リチウム負極と組み合わせると3V以上の高い電池電圧が得られる。しかし、これらの化合物は、酸化還元（充放電）を繰り返すと、電極容量が徐々に減少するという問題がある。これは、次の理由による。有機ジスルフィド化合物を酸化（充電）すると、電気絶縁性でかつイオン伝導性に乏しいポリジスルフィド化合物が生成する。ポリジスルフィド化合物は電解質に対する溶解性が乏しい。一方、このポリジスルフィド化合物が還元（放電）によりモノマー化した際に生成する有機ジスルフィドモノマーは、電解質に対する溶解性が高い。従って、酸化還元を繰り返すと、モノマー化したジスルフィドが一部電解質に溶解し、溶解したモノマーは、電極中にもともと位置していた場所と異なる場所でポリマー化する。そして、カーボン等の導電剤から離れてポリマー化して析出したポリジスルフィド化合物は、電極内の電子・イオン伝導のネットワークから孤立し、電極反応に関与しなくなる。酸化還元を繰り返すと、孤立するポリジスルフィド化合物が増加して、電池の容量が徐々に低下する。また、溶解性の高い有機ジスルフィドモノマーは、動きやすく、正極からセパレータまたは電解質内、さらには負極側に散逸する。このため、有機ジスルフィド化合物を含む電極を正極に用いた電池では、充放電効率が下がったり、充放電サイクル寿命が短くなったりするという欠点を有していた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような問題を解決し、単体硫黄の高容量、高エネルギー密度という特徴を損なわず、かつ室温下でも酸化還元反応が速く進行する複合電極を提供することを目的とする。本発明は、また、有機硫黄化合物の高エネルギー密度という特徴を損なわず、かつ充放電効率が高く保持され、良好な充放電サイクル特性が得られる複合電極を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の複合電極は、分子中に少なくとも1個のチオール基またはチオレート基を有する有機硫黄化合物、ポリアニリン、および単体硫黄を含む組成物からなることを特徴とする。本発明の複合電極は、前記の組成物を担持する導電性支持体を有することが好ましい。さらに、前記支持体の少なくとも表面を金属銅、銀、銅合金または銀合金で構成するか、前記組成物が少なくとも表面が金属銅、銀、銅合金または銀合金からなる粉末を含有する構成が好ましい。

【0008】本発明の複合電極の製造方法は、分子中に少なくとも1個のチオール基またはチオレート基を有する有機硫黄化合物をN-R-2-ピロリドン（Rは水素原子またはCH₃、C₂H₅、n-C₄H₉などのアルキル基を表

す。）に溶解し溶液aを得る第1工程、ポリアニリン粉末を溶液aに添加混合する第2工程、単体硫黄粉末を溶液aに添加混合しスラリーを得る第3工程、および得られたスラリーを導電性支持体に塗布し、真空中またはアルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気中で加熱する第4工程を有する。ここで、前記組成物が金属銅、金属銀などの粉末を含む電極を製造する際は、まず前記有機硫黄化合物をN-R-2-ピロリドンに溶解し、その溶液aに金属銅、金属銀などの粉末を添加混合し、しかる後にポリアニリン粉末、次いで単体硫黄粉末をそれぞれ添加混合する工程をとるのが好ましい。溶液の粘度を高くするポリアニリンの添加を有機硫黄化合物を溶解した後、またはさらに金属銅、金属銀などの粉末を添加混合した後に行うので、有機硫黄化合物およびポリアニリンが均一にかつ高濃度にN-R-2-ピロリドンに溶解した溶液を得ることができる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の複合電極は、単体硫黄を含むことから、ポリアニリン（以下PANで表す。）と有機硫黄化合物（以下SSであらわす。）のみからなる複合電極に較べて大きな容量が得られる。単体硫黄は、重量当たり1675Ah/kgの大きな理論容量を有しているが、室温下では酸化還元反応の可逆性に乏しく、利用率も20%以下と低い。しかし、PANおよびSSと複合化して用いると、80%以上の高い利用率で、しかも高い可逆性が得られる。また、単体硫黄だけでは、金属リチウム負極と組み合わせた場合、2Vの電池電圧しか得られないが、PANおよびSSと組み合わせることにより、3V以上の高い電池電圧が得られる。さらに、SSの（ポリ）チオレートアニオン、単体硫黄の（ポリ）チオレートアニオンがPANにドーピングし、導電体を形成する。このため、本発明の複合電極内においては、電子の伝達経路が分子レベルで形成され、酸化還元反応がスムーズに進行することが可能である。

【0010】次に、SS、PAN、およびN-R-2-ピロリドン（以下NAPで表す。）よりなるインクに硫黄単体を混合して得られた組成物を支持体に塗布し、加熱することにより、残存NAP量を実質上ゼロである複合電極を得ることができる。NAPは、酸化還元反応に寄与しない材料であるから、NAPの含有量を実質上ゼロとすることにより、重量当たり大きな容量の複合電極を得ることができる。

【0011】複合電極の構成成分の一つである金属銅または金属銀は、充放電反応によりポリアニリンおよびSSと複合体を形成し、SSおよびSSとポリアニリンの複合体が電解質に溶解し、正極から散逸するのを防止する作用がある。このため、優れた充放電サイクル寿命を得ることができる。さらに、本発明の複合電極は、ポリアニリンとSSのみの複合電極に比べ、より平坦な電圧を与える。

【0012】SSとしては、一般式 $(R(S)_y)_n$ で表される化合物を用いることができる。Rは脂肪族基、芳香族基、Sは硫黄、yは1以上の整数、nは2以上の整数である。HSCH₂CH₂SH で表されるジチオグリコール、C₂N₂(SH)₂ で表される2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、C₃H₃N₃S₃ で表されるs-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール、C₆H₆N₄S₃ で表される7-メチル-2, 6, 8-トリメルカプトプリン、C₄H₆N₄S₂ で表される4, 5-ジアミノ-2, 6-ジメルカプトピリミジン等が用いられる。何れも市販品をそのまま用いることができる。また、これらのSSを、沃素、フェリシアン化カリウム、過酸化水素等の酸化剤を用いて化学重合法により、または電解酸化法により重合したSSのダイマー、テトラマーを含む重合物を用いることができる。さらに、SSとしては、 $(CS_x)_n$ ($x=0.5\sim 2$, $n=2$ 以上の数) で表されるポリカーボンジスルフィドを用いることができる。

【0013】ポリアニリンとしては、アニリンまたはその誘導体を化学重合法または電解重合法により重合して得られるものが用いられる。特に、脱ドーブ状態の還元性ポリアニリンは、有機ジスルフィドモノマーを有効に捕捉するので好ましい。ポリアニリンの還元度(RDI)は、ポリアニリンをN-メチル-2-ピロリドンに微量溶解した溶液の電子吸収スペクトル、すなわち、640nm付近の長波長側に現れるキノンジイミン構造に起因する吸収ピークの強度(I_{640})と340nm付近の短波長側に現れるパラ置換ベンゼン構造に起因する吸収ピークの強度(I_{340})との比、 $RDI = I_{640} / I_{340}$ で表すことができる。RDIが0.5以下のポリアニリンが好適に用いられる。ポリアニリンの脱ドーブの程度は、伝導度により表される。伝導度が、 $10^{-5}S/cm$ 以下のポリアニリンが好適に用いられる。

【0014】本発明の製造方法に用いるNAPとしては、市販の試薬をそのまま、またはゼオライト吸着剤により水分を20ppm以下に低減したものをを用いることができる。ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-ブチル-2-ピロリドン等を用いることができる。

【0015】本発明に用いる導電性支持体には、カーボンブラックとフッ素樹脂からなる多孔性のカーボンフィルム、チタン、アルミニウム、ステンレス鋼等の金属箔、ポリアニリンやポリピロール等の導電性高分子膜フィルム、または導電性高分子膜フィルムを塗着または被覆した金属箔やカーボンフィルムを用いることができる。

【0016】本発明に用いるさらに好ましい金属銅などからなる支持体には、純銅および純銀の他に、金、インジウム、錫、鉛等の金属を含有する銅合金または銀合金を用いてもよい。支持体を箔で構成する場合、箔の厚さは0.1μmから100μmが好ましい。また、銅箔ま

たは銀箔をチタン、アルミニウム、ステンレス鋼等の金属箔と積層したクラッド材や、銅メッキまたは銀メッキしたチタン、アルミニウム、ステンレス鋼等の金属箔を用いてもよい。銅箔、銀箔、クラッド材は、表面が平坦または凹凸形状のもの、規則的または不規則な複数の貫通孔を有するものを用いることができる。電極組成物に添加する金属銅などの粉末には、粉末状または繊維状の金属銅、金属銀、銅合金または銀合金が用いられる。これらは、粒径、または繊維径、繊維長が100オングストロームから10μmのものが好ましい。さらに、アクリル樹脂等の合成樹脂の粒子の表面を銅、銀、銅合金または銀合金でコーティングした材料を用いてもよい。

【0017】単体硫黄は市販の単体硫黄粉末を用いる。純度は99.9%以上が好ましい。粉末の粒径は10μm以下が好ましい。有機硫黄化合物とポリアニリンの割合は、有機ジスルフィド化合物1重量部に対し、ポリアニリンが0.01~10重量部が好ましい。電極組成物に添加する金属銅、銅合金、銀、または銀合金の粉末の割合は、有機硫黄化合物とポリアニリンとの合計量1重量部に対し0.01~10重量部が好ましい。硫黄単体は、有機硫黄化合物1重量部に対し、0.1~10重量部、好ましくは、0.5から2重量部を用いる。

【0018】SSが還元して塩を形成する際の金属カチオンM⁺には、前述の米国特許に述べられているアルカリ金属カチオン、アルカリ土類金属カチオンに加えて、銅カチオン、銀カチオンを用いることができる。本発明の複合電極には、導電性をさらに高める目的で導電剤を添加してもよい。このような導電剤には、黒鉛粉末、黒鉛繊維、アセチレンブラック粉末等の炭素粉末または繊維、ポリアニリン以外のポリピロールやポリチオフェン等の導電性高分子がある。

【0019】本発明の複合電極には、金属カチオンM⁺を含有する電解質を添加してもよい。このような電解質としては、有機ジスルフィドモノマーの拡散移動がしにくい固体状または半固体状の高分子電解質が好ましい。ポリエチレンオキシドにLiClO₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂等のリチウム塩を溶解したポリマー固体電解質、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等の非水溶媒中にLiClO₄、LiCF₃SO₃、LiBF₄、LiPF₆、LiN(CF₃SO₂)₂等のリチウム塩を溶解した電解液をポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキシドのような高分子でゲル化した半固体状の高分子電解質が有効に用いられる。NAPに前記リチウム塩を1M程度溶解した液体電解質を添加してもよい。さらに、本発明の複合電極には、製膜性を高めかつ高い膜強度を得る目的で、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピリジン、ポリ弗化ビニリデン等の有機高分子バインダーを添加してもよい。本発明によるリチウム二次電池は、上記の複合電極を正極とし、非水電解質、およびリチウムを活物質とする負極

を具備する。リチウムを活性物質とする負極には、金属リチウム、リチウム合金、リチウムが可逆的に出入りできる炭素材料およびリチウム含有複合酸化物などが用いられる。

【0020】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明する。

《実施例1》2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール（以下、DMcTと呼ぶ）の粉末1. 5g、ポリアニリン（日東電工製、商品名アニリド）をアルカリ溶液中で脱ドーブしヒドラジンで還元して得た伝導度が10

-8S/cm、RDI値が0. 26の脱ドーブ還元ポリアニリン粉末1. 0g、アセチレンブラック粉末0. 25g、単体硫黄粉末1. 0g、およびアクリロニトリル/メチルアクリレートコポリマー粉末（共重合モル比=95/5、数平均分子量400, 000）0. 15gを粉砕混合した。一方、エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート混合溶媒（容積比1:1）に1MのLiBF₄及び0. 5MのLiPF₆を溶解して電解液を調製した。この電解液3. 0gを前記の混合物に添加混練し、その混合物を75℃においてヒートプレスローラにて厚さ100μmのシートに成形した。このシートを、厚さ25μm、開口率65%の銅メッシュのシートと重ね、再度75℃においてヒートプレスローラで成形して、銅メッシュのシートを芯材とする厚さ55μmの複合電極シートを得た。得られた複合電極を2×2cm角に切断した。

【0021】《実施例2》N-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPで表す）7. 0gにDMcT粉末2. 0gを溶解したのち、実施例1と同じ伝導度が10

-8S/cm、RDI値が0. 26の脱ドーブ還元ポリアニリン粉末1. 0gをさらに溶解して青緑色の粘ちょうなDMcT-PAN-NMP溶液を得た。この溶液に、単体硫黄粉末1. 0gを添加混合してスラリーを調製した。このスラリーを、ギャップが150μmのアプリータを用いて厚さ10μmの金属銅箔上に塗布した後、アルゴンガス気流中において80℃で15分間加熱し、さらに、真空中において70℃で60分間加熱し、厚さ35μmの複合電極を得た。得られた複合電極を2×2cm角に切断した。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し0. 2重量%であった。

【0022】《実施例3》NMP7. 0gに4, 5-ジアミノ-2, 6-ジメルカプトピリミジン（以下、DDPyと呼ぶ）の粉末2. 0gを溶解したのち、ポリアニリン（日東電工製、商品名アニリド）をアルカリ溶液中で脱ドーブしヒドラジンで還元して得た伝導度が10

-8S/cm、RDI値が0. 30の脱ドーブ還元ポリアニリン粉末1. 0gをさらに溶解し、さらに、NMPを9. 7g添加して青緑色のDMcT-PAN-NMP溶

液を得た。この溶液に、アセチレンブラック粉末を0. 25g、および単体硫黄粉末1. 0g添加して均一に混合し黒色のスラリーを得た。この黒色のスラリーを、ギャップが250μmのアプリータを用いて厚さ30μmの金属銅箔上に塗布した後、アルゴンガス気流中において80℃で15分間加熱し、さらに、真空中70℃で60分間加熱し、厚さ55μmの複合電極を得た。得られた複合電極を2×2cm角に切断した。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し0. 1重量%であった。

【0023】《比較例1》単体硫黄粉末を含まない以外は実施例1と同様にして厚さ55μmの複合電極を得た。

【0024】《比較例2》還元ポリアニリン粉末を含まない以外は実施例1と同様にして厚さ55μmの複合電極を得た。

【0025】《比較例3》DMcT粉末を含まない以外は実施例1と同様にして厚さ55μmの複合電極を得た。

【0026】《比較例4》単体硫黄を含まない以外は実施例2と同様にして厚さ35μmの複合電極を得た。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量はNMPの仕込み量100重量%に対し12. 5重量%であった。

【0027】《比較例5》単体硫黄を含まない以外は実施例3と同様にして厚さ53μmの複合電極を得た。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し11. 5重量%であった。

【0028】以上の実施例1~3、および比較例1~5で得た各電極を正極として図1のようなリチウム電池を組み立てた。図1において、1は正極を表す。この正極1と、厚み0. 2mmのゲル電解質からなるセパレータ層2、および厚み0. 3mmの金属リチウム箔からなる負極3を積層して2×2cm角の発電素子をつくり、これを上下2枚の外装フィルム4で密閉した。ゲル電解質は、エチレンカーボネート/ジメチルカーボネートの混合溶媒（容積比1:1）に1MのLiBF₄および0. 5MのLiPF₆を溶解した溶液20. 7gでポリアクリロニトリル3. 0gをゲル化して調製した。外装フィルムは、アルミをラミネートした樹脂フィルムからなり、上下のフィルムの溶着部から正極および負極のリード（図示しない）が引き出している。

【0029】上記の各電池を20℃において1mAの一定電流で、4. 35~1. 0Vの範囲で繰り返し充放電し、各充放電サイクルにおける放電容量（単位：mAh）を測定し、充放電サイクル特性を評価した。結果を表1に示す。また、実施例1および比較例1~3の正極を用いた電池について、充放電第5サイクル目の放電曲

線を図2に示す。

【0030】

【表1】

	放電容量 (mAh)			
	充放電サイクル数			
	1	5	30	50
実施例1	6.0	5.8	5.5	5.3
実施例2	5.2	4.9	4.6	4.3
実施例3	5.0	4.9	4.6	4.2
比較例1	2.2	1.9	1.7	1.5
比較例2	5.6	4.0	2.8	1.6
比較例3	4.6	3.8	3.3	2.8
比較例4	1.8	1.8	1.5	1.3
比較例5	1.6	1.7	1.5	1.2

【0031】以上の結果から明らかなように、本発明に従う実施例1の複合電極を用いた電池では、対応する比較例1、2、3の複合電極を用いた電池に比べ、放電容量が大きく、高い電池電圧が得られ、かつ充放電サイクル中の放電容量の低下が小さい。また、本発明に従う実施例2または3の複合電極では、残存NMP量が実質上ゼロであり、電池反応に関与しない（容量を与えない）NMPを実質上含まない。

【0032】《実施例4》NMP 7.0gにDMcT粉末2.0gを溶解したのち、実施例1と同じ伝導度が10 $\text{--}8\text{S}/\text{cm}$ 、RDI値が0.26の脱ドープ還元ポリアニリン粉末1.0gをさらに溶解して青緑色の粘ちょうなDMcT-PAn-NMP溶液を得た。この溶液に、単体硫黄粉末1.0gを添加混合してスラリーを調製した。このスラリーを、ギャップが150 μm のアプリケータを用いて厚さ10 μm の金属銅箔上に塗布した後、アルゴンガス気流中において80 $^{\circ}\text{C}$ で15分間加熱し、さらに、真空中70 $^{\circ}\text{C}$ で60分間加熱し、厚さ35 μm の複合電極を得た。得られた複合電極を2 \times 2cm角に切断した。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し0.2重量%であった。

【0033】《実施例5》NMP 7.0gにDMcT粉末2.0gを溶解した後、実施例3と同じ伝導度が10

$\text{--}8\text{S}/\text{cm}$ 、RDI値が0.30の脱ドープ還元ポリアニリン粉末1.0gを溶解し、さらに、NMPを9.7g添加して青緑色のDMcT-PAn-NMP溶液を得た。この溶液に、アセチレンブラック粉末を0.25gおよび単体硫黄粉末1.0g添加して均一に混合し黒色のスラリーを得た。この黒色のスラリーを、ギャップが250 μm のアプリケータを用いて厚さ30 μm の金属銅箔上に塗布した後、アルゴンガス気流中において80 $^{\circ}\text{C}$ で15分間加熱し、さらに、真空中70 $^{\circ}\text{C}$ で60分間加熱し、厚さ55 μm の複合電極を得た。得られた複合電

極を2 \times 2cm角に切断した。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し0.1重量%であった。

【0034】《実施例6》NMP 7.5gにs-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール（以下、TTAと呼ぶ）の粉末1.5gを溶解した後、ポリアニリン（日東電工製、商品名アニリド）をアルカリ溶液中で脱ドープしヒドラジンで還元して得た伝導度が10 $\text{--}8\text{S}/\text{c}$

m、RDI値が0.18の脱ドープ還元ポリアニリン粉末1.0gを溶解しTTA-PAn-NMP溶液を得た。さらに、単体硫黄粉末を1.0gおよびアセチレンブラック粉末を0.5g添加して均一に混合し黒色のスラリーを得た。この黒色のスラリーを、ギャップが250 μm のアプリケータを用いて厚さ30 μm の金属銅箔上に塗布した後、アルゴンガス気流中において80 $^{\circ}\text{C}$ で15分間加熱し、さらに、真空中80 $^{\circ}\text{C}$ で60分間加熱し、厚さ58 μm の複合電極を得た。得られた複合電極を2 \times 2cm角に切断した。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し0.05重量%であった。

【0035】《実施例7》NMP 7.0gにDMcTを2.0g溶解しDMcT-NMP溶液を得た。この溶液に、平均粒径が1 μm の金属銅粉末0.5gを添加し、少し赤味を帯びたインクを得た。このインクに、ポリアニリン（日東電工製、商品名アニリド）をアルカリ溶液中で脱ドープしヒドラジンで還元して得た伝導度が10

$\text{--}8\text{S}/\text{cm}$ 、RDI値が0.28の脱ドープ還元ポリアニリン粉末1.0gを添加し、溶解した。さらに、単体硫黄粉末1.0gを添加混合した。得られたインクを、厚さ10 μm のチタン箔上に150 μm ギャップのアプリケータを用いて塗布し、Arガス気流中において80 $^{\circ}\text{C}$ で15分間加熱した後、1cmHgの減圧下において80 $^{\circ}\text{C}$ で60分間加熱処理し、厚さ35 μm の複合電

極を得た。得られた電極を2×2 cm角に切断した。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し0.05重量%であった。

【0036】《実施例8》厚さ10 μmの銅箔に代えて無電解めっきにより約2000オングストロームの厚さに形成した銀めっき層を有する厚さ10 μmの銅箔を用いた以外は、実施例4と同様にして厚さ35 μmの複合電極を得た。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し0.15重量%であった。

【0037】《実施例9》厚さ30 μmの銅箔に代えて無電解めっきにより約1 μmの厚さに形成した銀めっき層を有する厚さ30 μmの銅箔を用いた以外は、実施例5と同様にして厚さ55 μmの複合電極を得た。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し0.1重量%であった。

【0038】《実施例10》厚さ30 μmの銅箔に代えて無電解めっきにより約2.5 μmの厚さに形成した銀めっき層を有する厚さ35 μmの銅箔を用いた以外は、実施例6と同様にして厚さ62 μmの複合電極を得た。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し0.05重量%であった。

【0039】《実施例11》平均粒径が1 μmの金属銅粉末に代えて、平均粒径が1.5 μmの金属銀粉末を用いた以外は実施例7と同様にして厚み35 μmの電極を得た。

【0040】《比較例6》金属銅箔または銀めっきした銅箔に代えて、厚さ10 μmのチタン箔を用いた以外は実施例4または実施例8と同様にして厚さ35 μmの複合電極を得た。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し0.5重量%であった。

【0041】《比較例7》単体硫黄を含まない以外は実施例4または実施例8と同様にして厚さ35 μmの複合電極を得た。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し12.5重量%であった。

【0042】《比較例8》金属銅箔または銀めっきした銅箔に代えて、厚さ30 μmのチタン箔を用いた以外は実施例5または実施例9と同様にして厚さ55 μmの複合電極を得た。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し0.6重量%であった。

【0043】《比較例9》単体硫黄を含まない以外は実施例5または実施例9と同様にして厚さ32 μmの複合電極を得た。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し13.0重量%であった。

【0044】《比較例10》金属銅箔または銀めっきした銅箔に代えて、厚さ30 μmのチタン箔を用いた以外は実施例6または実施例10と同様にして厚さ55 μmの複合電極を得た。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し1.2重量%であった。

【0045】《比較例11》単体硫黄を含まない以外は実施例5または実施例9と同様にして厚さ53 μmの複合電極を得た。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し10.5重量%であった。

【0046】《比較例12》金属銅粉末または金属銀粉末を添加しないインクを用いた以外は実施例7または実施例11と同様にして厚さ35 μmの複合電極を得た。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し0.4重量%であった。

【0047】《比較例13》単体硫黄を含まない以外は実施例7または実施例11と同様にして厚さ32 μmの複合電極を得た。真空加熱前後の複合電極の重量差と仕込み量より算出した複合電極中のNMPの残存量は、NMPの仕込み量100重量%に対し9.5重量%であった。

【0048】上記の実施例4～11、および比較例6～13の各電極を正極に用いて、実施例1と同様にして図1のようなリチウム電池を組み立てた。ただし、ゲル電解質は、エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート混合溶媒（容積比1：1）に1MのLiBF₄および0.3MのLiPF₆を溶解した溶液20.7gでポリアクリロニトリル3.0gをゲル化することにより調製した。これらの電池を20℃において、1mAの一定電流で、4.35～1.0Vの範囲で繰り返し充放電し、各充放電サイクルでの放電容量を測定し、充放電サイクル特性を評価した。結果を表2に示す。また、実施例4、比較例6および7の正極を用いた電池について、充放電第5サイクル目の放電電圧を図3に示す。

【0049】

【表2】

	放電容量 (mA h)			
	充放電サイクル数			
	1	5	30	50
実施例 4	5.2	4.9	4.6	4.3
実施例 5	4.8	4.5	4.2	3.8
実施例 6	5.6	5.1	4.8	4.2
実施例 7	4.9	5.1	4.7	4.5
実施例 8	5.5	5.2	4.8	4.5
実施例 9	4.8	4.6	4.3	4.0
実施例 10	5.8	5.3	5.0	4.5
実施例 11	5.0	4.8	4.6	4.4
比較例 6	4.8	4.2	3.3	2.2
比較例 7	1.8	1.8	1.5	1.3
比較例 8	4.5	4.0	3.2	2.0
比較例 9	1.6	1.7	1.4	1.2
比較例 10	5.3	4.4	3.4	2.4
比較例 11	2.1	1.8	1.6	1.5
比較例 12	4.6	4.1	3.4	2.3
比較例 13	1.7	1.6	1.5	1.3

【0050】以上の結果から明らかなように、本発明に従う複合電極を用いた電池は、それぞれ対応する比較例

の複合電極を用いた電池に比べ、放電容量が大きくかつ充放電サイクル中の放電容量の低下が小さい。

【0051】

【発明の効果】本発明の複合電極は、従来の二次電池くれば大きな容量を有し、かつ高い電圧を有する電池を与える。さらに、本発明の複合電極は、充放電中において正極活物質の正極内からの散逸が軽減され、充放電中の放電容量の低下の少ない高エネルギー密度二次電池を与える。なお、実施例では、電池に適用した例のみを示したが、本発明の複合電極を対極に用いると、発色・退色速度の速いエレクトロクロミック素子や、応答速度の早いグルコースセンサー等の生物化学センサーを得ることができる。また、書き込み・読み出し速度の速い電気化学アナログメモリーを構成することもできる。

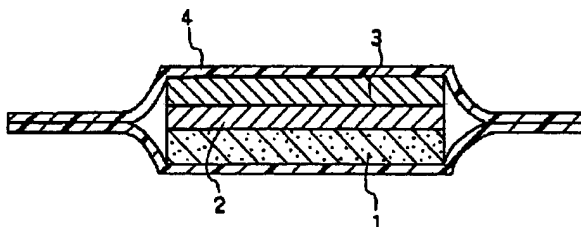
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例において電極の性能評価に用いたリチウム電池の縦断面略図である。

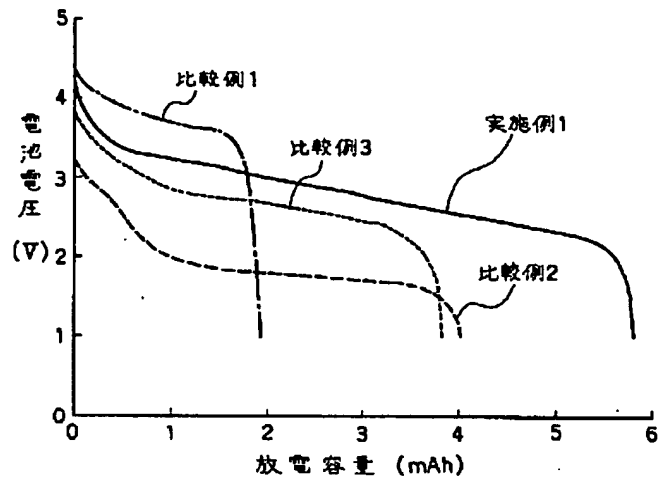
【図2】実施例1、および比較例1～3の複合電極を正極に用いたリチウム二次電池の放電曲線を示す図である。

【図3】実施例4、比較例6および比較例7の複合電極を正極に用いたリチウム二次電池の放電曲線を示す図である。

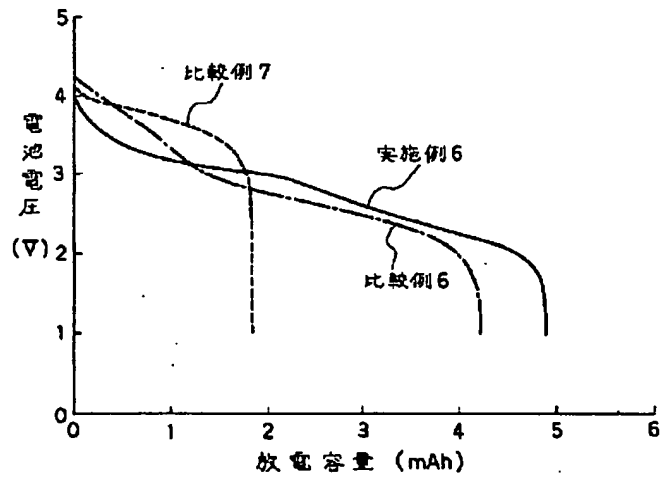
【図1】



【図2】



【図3】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.